

PTO 08-6947

CC=JP
DATE=19990921
KIND=Kokai
PN=11255516

A MANUFACTURING METHOD FOR TIO2 POWDER
[TiO2 funtai no seizoo hoohoo]

Kazuyoshi Okabe

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. AUGUST 2008
TRANSLATED BY: SCHREIBER TRANSLATION, INC.

PUBLICATION COUNTRY (10): JP

DOCUMENT NUMBER (11): 11255516

DOCUMENT KIND (12): Kokai

PUBLICATION DATE (43): 19990921

APPLICATION NUMBER (21): 10076639

APPLICATION DATE (22): 19980309

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51): C 01 G 23/053, B 01 J
19/00, 21/06, 35/02

PRIORITY COUNTRY (33):

PRIORITY NUMBER (31):

PRIORITY DATE (32):

INVENTOR(S) (72): Kazuyoshi Okabe

APPLICANT(S) (71): Murata Manufacturing
Co., Ltd.

DESIGNATED CONTRACTING STATES (81):

TITLE (54): A manufacturing method
for TiO₂ powder

FOREIGN TITLE [54A]: TiO₂ funtai no seizoo
hoohoo

Specification

1. Title of the invention

A manufacturing method for TiO₂ powder

2. Scope of patent claims

(Claim 1) A manufacturing method for TiO₂ powder in which the TiO₂ powder is a material in which aluminum has been uniformly substituted into the titanium position of the TiO₂ crystal, in which the content of the aluminum in the titanium positions is 0.01% - 0.5%, and in which, after obtaining a water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer by forcing a reaction with

- (a) an oxypolycarboxylic acid,
- (b) a polyol compound, and
- (c) a complex alkoxide that has a (-Ti-O-Al-O-Ti-) chemical bond, the solution of this composite carboxylic acid ester complex oligomer is subjected to spray pyrolysis.

(Claim 2) A manufacturing method for TiO₂ powder as noted in Claim 1, in which said solution of the composite carboxylic acid ester complex oligomer is subjected to spray pyrolysis within an atmosphere with a temperature of 500°C - 850°C.

(Claim 3) A manufacturing method for TiO₂ powder as noted in Claim 1 or Claim 2, in which said TiO₂ powder is for use in photochemical reactions.

3. Detailed description of the invention

(0001)

(Technical field of the invention) The present invention relates to a manufacturing method for TiO₂ powder, and in particular, it relates to a manufacturing method for TiO₂ powder for use in photochemical reactions in order to efficiently generate a photochemical reaction such as photocatalysis or photosynthesis.

(0002)

(Prior art) When TiO₂ is subjected to photoexcitation, there will be separation and generation of electrons and holes, resulting in strong oxidation and reduction activity on the surrounding material. By utilizing this activity, it is possible to perform oxidation and reduction of water, as well as decomposition, sterilization or organic synthesis of hazardous substances. Conventionally, it is said that TiO₂, which has a large specific surface area and which has a large degree of crystallization, shows high efficiency photochemical reactions. As shown below, a variety of synthesis methods have been studied.

(1) Titanium alkoxide is decomposed in toluene, after which water content is supplied from the gas phase within an autoclave to perform hydrolysis, and simultaneously, to grow the crystals.

(2) TiO_2 is placed within the layers of a laminated clay compound.

(3) A TiO_2 powder that has a tunnel structure and that uses potassium titanate as a raw material is synthesized.

(4) A TiO_2 powder is synthesized by utilizing the reverse intramicellar water phase.

(5) Also, recently, there have been attempts at improving the efficiency by doping or coating the TiO_2 with various oxide compounds other than TiO_2 , and the TiO_2 can be doped or coated using either a potassium compound and/or both a phosphorous compound and an aluminum compound.

(0003)

(Problem to be solved by the invention) However, in conventional TiO_2 powder with fine crystalline properties and a high degree of crystallization, the agglutination will progress more as the size of the primary grains is reduced, resulting in worsened dispersion of the reaction product, and in addition to problems with a degradation of the catalyst properties per unit surface area, there will also be increased degradation as a result of heating. Also,

in order to resolve the above types of problems, it is possible to use the method in which the ultrafine TiO₂ grains are not agglutinated, but instead are supported on a carrier. However, in this method, it is not possible to improve the catalyst activity properties per unit weight or the area, including the carrier. Also, while it might be considered possible to use TiO₂ grains with different shapes other than round, such as rod shaped grains, but in this method, while it is possible to achieve new functionality, such as selectivity of the reaction, there are problems in that there will be no improvement of the catalyst activity itself. Further, in conventional methods, there are problems in that there may not be uniform or sufficient substitution of the aluminum compound into the titanium positions in the TiO₂ crystal, preventing realization of the addition efficacy.

(0004) As a result, the main aim of the present invention is to provide a manufacturing method for TiO₂ powder in which it is possible to manufacture a TiO₂ powder with dramatically high catalyst activity per unit area.

(0005)

(Means for solving the problem) In the manufacturing method for TiO₂ powder according to the present invention, in order to resolve the above technical problems, the means as

described below are used in order to ensure accurate and uniform substitution of aluminum into the titanium positions in the TiO₂ crystal. The manufacturing method for TiO₂ powder according to the present invention is a manufacturing method for TiO₂ powder in which the TiO₂ powder is a material in which aluminum has been uniformly substituted into the titanium position of the TiO₂ crystal, in which the content of the aluminum in the titanium positions is 0.01% - 0.5%, and in which, after obtaining a water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer by forcing a reaction with (a) an oxypolycarboxylic acid, (b) a polyol compound, and (c) a complex alkoxide that has a (-Ti-O-Al-O-Ti-) chemical bond, the solution of this composite carboxylic acid ester complex oligomer is subjected to spray pyrolysis. In the manufacturing method for TiO₂ powder according to the present invention, for instance, the solution of the composite carboxylic acid ester complex oligomer is subjected to spray pyrolysis within an atmosphere with a temperature of 500°C - 850°C in order to obtain a TiO₂ powder for use in photochemical reactions.

(0006) In order to ensure substitution of the aluminum into the titanium positions in the resultant TiO₂ crystal, first, prior to forcing the reaction with oxypolycarboxylic acid

and the polyol compound, it will be necessary to have a precursor that has a (-Ti-O-Al-O-Ti-) chemical bond. In general, when generating a precipitate by adding an alkaline precipitation agent to a mixed solution of Ti^{4+} and Al^{3+} , the pH at which the Ti^{4+} and Al^{3+} precipitate will be generated will be different, so the precipitate from Ti^{4+} will be generated at a low pH, and then, when the pH is high, the precipitate from Al^{3+} will be generated. Therefore, in the general method, there will be a mixed precipitate of titanium ($Ti(OH_4)$) and of aluminum ($Al(OH)_3$), so it will not be possible to obtain the target (-Ti-O-Al-O-Ti-) chemical bond. According to the present invention, Ti alkoxide and Al alkoxide are used, and by using the small

/3

amount of water content that is contained within the solution, it will be possible to synthesize a composite alkoxide that has a (-Ti-O-Al-O-Ti-) chemical bond as it is generated during the reflux of the partial hydrolysis and polycondensation reaction. However, there are disadvantages in that the resultant composite alkoxide is sensitive in relation to water content, and there will be a reaction with the water content, resulting in the formation of a gel. According to the present invention, in order to ensure a stable form in relation to water content, the instability

of the water-soluble composite alkoxide solution is improved by synthesizing a water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer through a reaction with oxypolycarboxylic acid and a polyol compound. Also, this composite carboxylic acid ester complex oligomer can be reacted with the alkoxy group of the composite alkoxide and with the -COOH group of the carboxylic acid, forming -COOTi-O-Al (COO) O-TiOOC-, and it can be reacted with the -OH group of the polyol and the -COOH group of the carboxylic acid to form an ester resin (oligomerization), resulting in a material that is stable in relation to water content, and ensuring that there will be no destruction of the -Ti-O-Al-O-Ti- chemical bond.

(0007) In terms of the oxypolycarboxylic acid that can be used in the present invention, citric acid is the most representative acid, but additionally, it is possible to use carboxylic acids such as malic acid, mesotartaric acid, gluconic acid, or meconic acid. The Ti alkoxide can be represented by the general $Ti(OR)_4$ (where R represents an alkyl group, such as C_nH_{2n+1}) alkoxide, such as $Ti(OMe)_4$ (where OMe represents a methoxy group), $Ti(OEt)_4$ (where OEt represents an ethoxy group), $Ti(OPr^n)_4$ (where OPrⁿ represents a normal propoxy group), $Ti(OPr^i)_4$ (where OPrⁱ represents an isopropoxy group), $Ti(OBu^n)_4$ (where OBuⁿ

represents a normal butoxy group), $Ti(OBu^{sec})_4$ (where OBu^{sec} represents a secondary butoxy group), or $Ti(OBu^{tert})_4$ (where OBu^{tert} represents a tertiary butoxy group), but it is not limited to these alkoxides. Also, the Ti alkoxide can be represented by $Ti(OR)_{4-n}(acac)_n$, so it is possible to also use alkoxides in which part of the OR of the above $Ti(OR)_4$ has been substituted by acac. Further, the Ti alkoxide can be represented by $Ti(OR)_{4-n}(RCOO)_n$, so it is also possible to use alkoxides in which part of the OR of the above $Ti(OR)_4$ has been substituted by an aliphatic acid. Also, the Ti alkoxide can be represented as $Ti(OR)_{4-n}(alkanolamine)$, so it is also possible to use alkoxides in which part of the OR of the above $Ti(OR)_4$ has been substituted by alkanolamine. The alkanolamine can be represented by the general form $NH_2(ROH)$, $NH(ROH)_2$, or $NH(ROH)_3$, where R is an alkyl group that can be represented by C_nH_{2n} . Examples of the alkanolamine include, for instance, TEA (triethanol amine), DEA (diethanol amine), or MEA (monoethanol amine), but it is not limited to these alkanolamines. The Al alkoxide can be represented by the general $Al(OR)_3$ (where R represents an alkyl group, with the form of C_nH_{2n+1}) alkoxide, such as $Al(OBu^n)_3$ (where OBu^n represents a normal butoxy group), $Al(OBu^{sec})_3$ (where OBu^{sec} represents a secondary butoxy group), $Al(OBu^{tert})_3$ (where OBu^{tert} represents a tertiary butoxy

group), $\text{Al}(\text{OPr}^n)_3$ (where OPr^n represents a normal propoxy group), $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ (where OPr^i represents an isopropoxy group), $\text{Al}(\text{OEt})_3$ (where OEt represents an ethoxy group), or $\text{Al}(\text{OMe})_3$ (where OMe represents a methoxy group), but it is not limited to these alkoxides. Also, the Al alkoxide can also be represented by $\text{Al}(\text{OR})_{3-n}(\text{acac})$, so it is also possible to use an alkoxide in which one part of the OR of the above $\text{Al}(\text{OR})_3$ has been substituted with acac. For the polyol compound, it is possible to use ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, triglycol, tetraethylene glycol, 1,4-butane diol, hexylene glycol, or octylene glycol, as well as the desired polyvalent alcohol such as tertiary alcohols such as glycerin, quaternary alcohols, or quinary alcohols either alone or in combinations. Also, for the temperature to synthesize the water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer via esterification, a temperature at which the oxycarboxylic acid will not decompose should be used, which is normally a temperature of 140°C or less, but it is optimal to perform the synthesis within a temperature range of $100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$. If a temperature of 140°C is exceeded, the polymerization reaction will proceed too far, resulting in an increase in the viscosity of the reaction solution

and resulting in a viscous product that could cause obstructions in later processes.

(0008) Further, according to the present invention, the resultant water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer solution contains no catalytic poisons such as Cl^- or SO_4^{2-} , so there will be no worsening of the catalytic activity of the resultant TiO_2 powder. Also, according to the present invention, the TiO_2 powder is synthesized using a spray pyrolysis method, and the water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer solution will reach the recovery part within approximately 1 second after being sprayed within the pyrolysis furnace, so the heat history duration will be exceedingly short, making it possible to ensure that there will be little agglutination with no grain growth of the grains, and to obtain an exceedingly fine TiO_2 powder.

(0009) The above aims of the present invention, the other aims, the properties and advantages will become more clear from the following detailed explanation of the example of embodiment of the present invention.

(0010)

(Example of embodiment of the invention) (Example of embodiment) $\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (where Me represents a methyl group) was added to mixed alkoxide solutions in which $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4$

(where OPrⁱ represents an isopropoxy group) and Al(OPrⁱ)₃ (where OPrⁱ represents an isopropoxy group) were mixed at various ratios, and the reaction was forced at 115°C, after

/4

which the C₃H₇OH that was generated in the alcohol exchange reaction was removed through distillation to obtain a composite alkoxide with a (-Ti-O-Al-O-Ti-) chemical bond.

Also, citric acid was prepared as one type of oxypolycarboxylic acid, and ethylene glycol was prepared as one type of polyol compound. Next, the compounds were added to the reaction vessel such that the mole ratio for (Ti+Al):citric acid:ethylene glycol would be 1.0:1.5:1.0, and the reaction vessel was set in an oil bath. While stirring the material at 125°C, the reaction was forced for 3 hours to synthesize the water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer solution. Pure water was added to the resultant water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer solution to dilute the solution, preparing a solution with a TiO₂ concentration of 0.25 mol/l. The prepared composite carboxylic acid ester complex oligomer solution was sprayed in nebulized form within a pyrolysis furnace that was heated to 550°C in order to perform thermal decomposition, resulting in the synthesis and recovery of the TiO₂ powder. An X-ray

diffraction analysis was performed on the resultant TiO_2 powder, the SSA (specific surface area) was measured, and then the material was suspended within a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2$ solution, after which H_2PtCl_6 was added and the material was irradiated with light from a high-pressure mercury lamp to deposit the Pt onto the TiO_2 powder. Then, while continuing to irradiate the light, the amount of hydrogen gas that was generated was measured. Table 1 shows the SSA measurement results for these materials, and Table 2 shows the measurement results for the amount of hydrogen gas that was generated.

(0011) (Comparative example) A mixed aqueous solution containing a dissolution of $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ was sprayed in nebulized form within a pyrolysis furnace that was heated to 550°C in the same manner as was used in the example of embodiment in order to perform thermal decomposition, resulting in the synthesis and recovery of the TiO_2 powder. The Al doping amount was 0.20 mol%. An X-ray diffraction analysis was performed on the resultant TiO_2 powder, the SSA was measured, and then the material was suspended within a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2$ solution, after which H_2PtCl_6 was added and the material was irradiated with light from a high-pressure mercury lamp to deposit the Pt onto the TiO_2 powder. Then, while continuing to irradiate the

light, the amount of hydrogen gas that was generated was measured. Table 1 shows the SSA measurement results, and Table 2 shows the measurement results for the amount of hydrogen gas that was generated.

(0012) Also, as a reference TiO_2 powder, a standard p-25 (Nippon Aerosil) TiO_2 powder was used as a high efficiency catalyst, and a high specific surface area TiO_2 powder that was synthesized using the sulfuric acid method was used, where Table 1 shows the SSA measurement results for these materials, and Table 2 shows the measurement results for the amount of hydrogen gas that was generated from these materials.

(0013)

(Table 1)

TiO ₂ powder	SSA (m ² /g)
Al-0.00 mol%	100
Al-0.05 mol%	100
Al-0.10 mol%	101
Al-0.15 mol%	100
Al-0.20 mol%	99
Al-0.25 mol%	98
Al-0.40 mol%	100
Al-0.50 mol%	102
Al-1.00 mol%	100
p-25	52
Using the sulfuric acid method	290
Comparative example (Al-0.20 mol%)	100

(0014)

(Table 2)

TiO ₂ powder	Amount of hydrogen that was generated (mM/m ² /H)
Al-0.00 mol%	0.49
Al-0.05 mol%	0.64
Al-0.10 mol%	1.49
Al-0.15 mol%	1.51
Al-0.20 mol%	1.53
Al-0.25 mol%	1.49
Al-0.40 mol%	1.34
Al-0.50 mol%	1.29
Al-1.00 mol%	0.45
p-25	0.47
Using the sulfuric acid method	0.12
Comparative example (Al-0.20 mol%)	0.26

(0015) As is clear from the results shown in Table 2, when the amount of Al substitution is 0 mol%, an equivalent amount of hydrogen generation capacity is shown as is shown by the p-25 TiO₂ powder, and as the amount of Al substitution is increased, the substitution efficacy will become apparent, with an increase in the hydrogen

generation capacity. When the amount of Al substitution is 0.20 - 0.25 mol%, the efficacy reaches a maximum. When the amount of Al substitution is 0.40 - 0.50 mol%, there is a trend for a slight reduction in the efficiency, but in comparison to the p-25 TiO₂ powder, which is a standard photocatalyst, the efficiency was still almost three times greater. When the amount of Al substitution exceeded 0.50 mol%, there was a rapid decrease in efficiency, with a corresponding reduction in the catalytic activity. Based on these results, it is believed that the optimal Al substitution amount will be 0.05 - 0.50 mol%, or in other words, it is believed that it is preferable for the content of the Al in the Ti positions to be within the range of 0.05 - 0.50%.

/5

(0016) The p-25 TiO₂ powder is a TiO₂ powder that can be obtained using the method to perform pyrolysis by spraying vapor of TiCl₄ into a pyrolysis furnace. The TiO₂ powder that was obtained using the sulfuric acid method was obtained using the wet method as achieved through hydrolysis of TiOSO₄. When comparing the catalytic activity of the three types of TiO₂ powder that contained no Al doping (① the type according to the method of the present invention, ② p-25, and ③ the type according to the sulfuric

acid method), the sequence will be the TiO₂ powder according to the method of the present invention ≥ the p-25 TiO₂ powder ≥ the TiO₂ powder according to the sulfuric acid method. According to the analysis results of the X-ray diffraction of these materials, the TiO₂ powder according to the present invention and the TiO₂ powder according to the sulfuric acid method were anatase, while the p-25 was a mixed phase (anatase + rutile), but in actuality, the TiO₂ powder that was obtained using the sulfuric acid method underwent no thermal treatment, so in comparison to the other two types of powder, there was a low degree of crystallization, which could have led to this type of result. When doping the material with Al, there was an improvement in the catalyst activity, but in this case, one part of the Ti positions were substituted using Al, so the electron status on the surface was unlike that of the non-doped TiO₂ powder, with obstruction of the re-bonding of the h⁺ and e⁻, and as a result, it is believed that there was an improvement in the catalyst activity. However, when the Al substitution exceeded 0.5 mol%, the state was one in which re-bonding of the h⁺ and e⁻ was easy, resulting in a reduction in the catalyst activity. Even in the case of the TiO₂ powder that contained 0.20 mol% doping of Al, in the TiO₂ powder according to the method of the present invention

and the TiO₂ powder according to the method of the comparative example, the powder according to the method of the present invention showed a catalyst activity that was 6 times greater than that of the powder according to the method of the comparative example. This difference is believed to be due to the differences in the method of substitution of the doped Al. Therefore, TiO₂ powder was synthesized using the method according to the present invention and according to the method of the comparative example using an Al doping amount of 0.05 - 0.30 mol%, and a study was performed to confirm the differences by performing X-ray diffraction analyses of the TiO₂ powder using the Rietveld method. Table 3 shows the results of these analyses.

(0017)

(Table 3)

Al (mol%)	R factor (%)						
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
According to the present invention	4.60	4.37	4.23	4.14	4.10	4.15	4.23
According to the comparative example	4.30	4.31	4.35	4.41	4.50	4.62	4.76

(0018) The Rietveld method is optimal for use in investigating the position within the crystalline structure of the structural elements of a material for which the crystalline structure has been determined, and the accuracy of the results can be represented by an indicator referred to as the R factor. The results are said to be more accurate as the value of the R factor falls. The R factor was calculated by fixing the atomic positions of the Ti and O, and then assuming that Al was substituted into the Ti positions and changing the substitution amount. As is clear from the results shown in Table 3, the TiO_2 powder that was

obtained using the method according to the present invention showed the lowest R factor when the Al amount was 0.20 mol%, indicating that all of the Al that had been added was present in the Ti positions. However, in the case of the TiO_2 powder that was obtained using the method of the comparative example, the sample that showed the smallest R factor was the material with 0 mol% of Al, or in other words, none of the Al that was added was present in the Ti positions, indicating the formation of a different phase or indicating interstitial insertion. Therefore, when performing Al doping, it is clear that the catalytic activity is swayed by the method of Al substitution, and in order to increase the catalyst activity, it is necessary to ensure that there is substitution. As in the case of the method according to the comparative example, no Al-substituted TiO_2 powder could be obtained by simply performing spray pyrolysis of a mixed solution of Ti^{4+} and Al^{3+} , and it was clear that unless a method is used to perform spray pyrolysis of a water-soluble composite carboxylic acid ester complex oligomer solution that was obtained by forcing a reaction between (a) oxypolycarboxylic acid, (b) a polyol compound and (c) a composite alkoxide with a (- $Ti-O-Al-O-Ti-$) chemical bond as

according to the method of the present invention, it will not be possible to obtain a TiO₂ powder with Al substitution.

(0019) The method according to the present invention is a manufacturing method for a TiO₂ powder that has characteristics that are not seen in the prior art, in which the TiO² powder that is generated as a result of self-chemical breakdown activity will automatically be made finer, resulting in a fine powder. Table 4 shows the results for the crystalline phase of the TiO₂ powder when changing the pyrolysis temperature.

(0020)

(Table 4)

Pyrolysis temperature (°C)	Crystalline phase of the TiO ₂ powder
550	Anatase
600	Anatase
650	Anatase 80% + rutile 20%
750	Rutile
850	Rutile

(0021) As is clear from the results shown in Table 4, while it is possible to freely synthesize 100% anatase, a mixture of anatase and rutile, or 100% rutile TiO₂ powder for the crystalline form of the TiO₂ powder that will be obtained by

changing the pyrolysis temperature, when performing pyrolysis of $TiCl_4$, it is possible to synthesize a mixture of anatase and rutile or a 100% rutile TiO_2 powder, but it is not possible to synthesize a 100% anatase TiO_2 powder. Also, while there is a method to synthesize fine TiO_2 powder using hydrothermal treatment as a synthesis technique for TiO_2 powder, when using this method, there is the problem

/6

that there will be partial generation of a brookite phase. The sequence for the strength of photocatalyst activity is anatase \geq rutile \gg brookite, and the generation of a brookite phase is lethal for a photocatalyst, so it is difficult to claim that a synthesis method using hydrothermal treatment is a good method. When looking at the amount of hydrogen generated from the TiO_2 powder that received no Al doping, the results ran in the sequence of the TiO_2 powder with Al-0 mol% according to the present invention \geq the p-25 TiO_2 powder, but approximately 20% of rutile material is contained within the p-25 TiO_2 powder, whereas no rutile material is contained within the TiO_2 powder obtained using the method according to the present invention, and it is believed that this difference can be seen in the photocatalyst activity.

(0022) Measurements were made of the amount of hydrogen gas generated from the TiO₂ powder that was obtained using the method according to the present invention, the p-25 TiO₂ powder, the TiO₂ powder that was obtained through hydrothermal treatment, and the TiO₂ powder that was obtained using the sulfuric acid method. Table 5 shows a comparison of the photocatalyst activity for these materials.

(0023)

(Table 5)

	Amount of hydrogen generated (mM/m ² /H)	Crystalline phase of the TiO ₂ powder
According to the present invention	0.49	Anatase
p-25	0.47	Anatase 80% + rutile 20%
According to hydrothermal treatment	0.08	Anatase + small amount of brookite
According to the sulfuric acid method	0.12	Anatase

(0024) As is clear from the results shown in Figure 5, the TiO₂ powder that was obtained through hydrothermal treatment showed the lowest photocatalyst activity, and it is clear that the small amount of the brookite phase resulted in a reduction in the photocatalyst activity. Based on these facts, it is clear that, for a TiO₂ powder with high photocatalyst activity, it is preferable to use a 100% anatase TiO₂ powder that contains no rutile or brookite phase.

(0025)

(Effect of the invention) According to the present invention, it is possible to manufacture a TiO₂ powder for use in photochemical reactions with a dramatically high catalyst activity per unit area.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-255516

(13) 公開日 平成11年(1999)9月21日

(51) Int.Cl.⁶
C 01 G 23/053
B 01 J 19/00
21/06
35/02

識別記号
3 0 1

F I
C 01 G 23/053
B 01 J 19/00
21/06
35/02

N
3 0 1 D
M
J

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-76639

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(22) 出願日 平成10年(1998)3月9日

(72) 発明者 岡部 参省

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 全路

(54) 【発明の名称】 TiO₂ 粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単位面積当たりの触媒活性が飛躍的に高いTiO₂粉体を製造することができるTiO₂粉体の製造方法を提供する。

【解決手段】 TiO₂粉体の製造方法は、アルミニウムをTiO₂結晶のチタン席に均一に置換型固溶させたTiO₂粉体であって、アルミニウムのチタン席を占める席占有率が0.01%~0.5%であるTiO₂粉体の製造方法において、(a) オキシボリカルボン酸と、(b) ポリオール化合物と、(c) (-Ti-O-Al-O-Ti-)の化学結合を有する複合アルコキシドとを反応させて水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーを得た後、その複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーの溶液を噴霧熱分解することによって、TiO₂粉体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを TiO_2 結晶のチタン席に均一に置換型固溶させた TiO_2 粉体であって、アルミニウムのチタン席を占める席占有率为0.01%~0.5%である TiO_2 粉体の製造方法において、

(a) オキシボリカルボン酸と、
(b) ポリオール化合物と、

(c) ($-Ti-O-Al-O-Ti-$) の化学結合を有する複合アルコキシドとを反応させて水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーを得た後、その複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーの溶液を噴霧熱分解する、 TiO_2 粉体の製造方法。

【請求項2】 前記複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーの溶液を温度500°C~850°Cの密閉気中に噴霧して熱分解する、請求項1に記載の TiO_2 粉体の製造方法。

【請求項3】 前記 TiO_2 粉体は光化学反応用である、請求項1または請求項2に記載の TiO_2 粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は TiO_2 粉体の製造方法に関し、特にたとえば、光触媒、光合成などの光化学反応を効率よく生じさせるための光化学反応用の TiO_2 粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 TiO_2 を光触起させると、電子と正孔が分離・生成し、強い酸化還元作用を周囲の物質に及ぼす。この作用を利用して、水の酸化・還元、有害物質の分解、殺菌、有機化合物などが行われる。従来より、比表面積が大きかつ結晶性の高い TiO_2 が高効率の光化学反応を示すと言われている。その合成法が、以下のように、種々検討されている。

(1) チタンアルコキシドをトルエンに溶解し、オートクレーブ中で気相から水分を供給して加水分解すると同時に結晶成長させる。
(2) 層状粘土化合物の層間に TiO_2 を入れる。
(3) チタン酸カリウムを原料とするトンネル構造を有する TiO_2 粉体を合成する。
(4) 逆ミセル内水相を利用して TiO_2 粉体を合成する。

(5) また、最近では TiO_2 に TiO_2 以外の種々の酸化物をドープあるいは被覆することによって効率を改善する試みが行われており、 TiO_2 にカリウム化合物および/または矽化合物とアルミニウム化合物との双方をドープまたは被覆する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の緻細かつ高結晶性の TiO_2 粉体では、1次粒子が小さくなる程凝集が進み、反応物の拡散が悪くなつて、単位

表面積当たりの触媒能が劣化するとともに、加熱による劣化も進みやすいという問題点がある。また、上述の問題点を解決するために、担体に超微粒子 TiO_2 を凝集することなく担持させる方法がある。しかしながら、この方法では、担体も含めた体積や重量当たりの触媒活性能を高くすることが不可能である。また、針状などの球形以外の異形状の TiO_2 粒子を用いることも考えられるが、この方法では、反応の選択性という新機能は発現するが、触媒活性自体は向上しないという問題点がある。さらに、従来の方法では、アルミニウム化合物が均一かつ十分に TiO_2 結晶のチタン席に置換固溶せず、添加効果が示現しない問題点がある。

【0004】 それゆえに、この発明の主たる目的は、単位面積当たりの触媒活性が飛躍的に高い TiO_2 粉体を製造することができる TiO_2 粉体の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明にかかる TiO_2 粉体の製造方法では、上述の技術課題を解決するた

め、 TiO_2 結晶のチタン席にアルミニウムを確実にかつ均一に置換固溶させるために以下に述べる手段を用いている。この発明にかかる TiO_2 粉体の製造方法は、アルミニウムを TiO_2 結晶のチタン席に均一に置換型固溶させた TiO_2 粉体であって、アルミニウムのチタン席を占める席占有率为0.01%~0.5%である TiO_2 粉体の製造方法において、(a) オキシボリカルボン酸と、(b) ポリオール化合物と、(c) ($-Ti-O-Al-O-Ti-$) の化学結合を有する複合アルコキシドとを反応させて水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーを得た後、その複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーの溶液を噴霧熱分解する、 TiO_2 粉体の製造方法である。この発明にかかる TiO_2 粉体の製造方法では、たとえば、複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーの溶液を温度500°C~850°Cの密閉気中に噴霧して熱分解することによって光化学反応用の TiO_2 粉体を得る。

【0006】 得られる TiO_2 結晶のチタン席にアルミニウムを置換固溶させるためには、まず、オキシボリカルボン酸およびポリオール化合物と反応させる前に、

($-Ti-O-Al-O-Ti-$) の化学結合を有する前駆体が必要となってくる。一般的に、 Ti^{4+} と Al^{3+} の混合溶液にアルカリの沈殿剤を添加して沈殿を生成させたのでは、 Ti^{4+} と Al^{3+} が沈殿を生成する pH が違うので、沈殿が落ちる pH が低い Ti^{4+} から沈殿を生成し、統いて pH の高いところで沈殿が落ちる Al^{3+} が沈殿を生成する。したがって、一般的な方法では、チタン($Ti(OH)_4$)とアルミニウム($Al(OH)_3$)の混合沈殿となっており、目的 ($-Ti-O-Al-O-Ti-$) の化学結合を有するものが得られない。この発明では、 Ti アルコキシド、 Al アルコキシドを用

いて溶剤中のわずかに含まれている水分によって部分加水分解および重縮合反応が還流させている間に起こり、 $(-\text{T}_i-\text{O}-\text{A}_1-\text{O}-\text{T}_i-)$ の化学結合を有する複合アルコキシドを合成させることを可能としている。ところが、得られる複合アルコキシドは水分に対して敏感で水分と反応していきゲル化してしまうという欠点を有している。この発明では、さらに、水分に対して安定な形にするために、オキシボリカルボン酸およびボリオール化合物と反応させることで水溶性の複合カルボン酸エステル錫体オリゴマー溶液を合成し、複合アルコキシド溶液の不安定性を改良している。また、この複合カルボン酸エステル錫体オリゴマーは複合アルコキシドのアルコキシ基とカルボン酸の-COOH基と反応して-COO-T_i-O-A₁(COO)-O-T_i-OCOO-を形成しおよびボリオールの-OH基とカルボン酸の-COOH基と反応してエチレン樹脂化(オリゴマ化)して水に対して安定でかつ-T_i-O-A₁-O-T_i-の化学結合を破壊することなく維持している。

【0007】この発明に用いることが可能なオキシボリカルボン酸としては、クエン酸が最も代表的であるが、他にリンゴ酸、メソ酒石酸、葡萄酸あるいはメコン酸などのカルボン酸の使用が可能である。T_iアルコキシドとしては、一般的なT_i(OR)_n (Rはアルキル基を表し、C_nH_{2n+1}で示される)アルコキシドが挙げられ、T_i(OME)_n (OMEはメトキシ基を表す)、T_i(OEt)_n (OEtはエトキシ基を表す)、T_i(OPrⁿ)_n (OPrⁿはノルマルブロボキシ基を表す)、T_i(OPrⁿ)_n (OPrⁿはイソブロボキシ基を表す)、T_i(OBuⁿ)_n (OBuⁿはノルマルブロキシ基を表す)、T_i(OBuⁿ)_n (OBuⁿは第2級ブロキシ基を表す)、T_i(OBuⁿ)_n (OBuⁿは第3級ブロキシ基を表す)などを代表例として列挙できるが、これらのアルコキシドに限定されない。また、T_iアルコキシドとしては、T_i(OR)_{4-n}(acac)_nとして表されるもので、上記のT_i(OR)₄のORの一部をacacで置き換えたアルコキシドも使用が可能である。さらに、T_iアルコキシドとしては、T_i(OR)_{4-n}(RCOO)_nとして表されるもので、上記のT_i(OR)₄のORの一部を脂肪酸に置き換えたアルコキシドも使用が可能である。また、T_iアルコキシドとしては、T_i(OR)_{4-n}(alkanolamine)として表されるもので、上記のT_i(OR)₄のORの一部をalkanolamine (アルカノールアミン)に置き換えたアルコキシドの使用も可能である。alkanolamineは、一般的にNH₂(ROH)、NH(ROH)₂、NH₂(R₂OH)₂の形で表され、RはC_nH_{2n}で示すアルキル基である。alkanolamineとしては、TEA (トリエタノールアミン)、DEA (ジエタノールアミン)、MEA (モノエタノールアミン)

が代表例として挙げできるが、これらのalkanolamineに限定されない。A₁アルコキシドとしては、一般的なA₁(OR)_n (Rはアルキル基を表し、C_nH_{2n+1}で示される)アルコキシドが挙げられ、A₁(OBuⁿ)_n (OBuⁿはノルマルブロキシ基を表す)、A₁(OBuⁿ)_n (OBuⁿは第2級ブロキシ基を表す)、A₁(OBuⁿ)_n (OBuⁿは第3級ブロキシ基を表す)、A₁(OPrⁿ)_n (OPrⁿはノルマルブロボキシ基を表す)、A₁(OPrⁿ)_n (OPrⁿはイソブロボキシ基を表す)、A₁(OEt)_n (OEtはエトキシ基を表す)、A₁(OME)_n (OMEはメトキシ基を表す)などを代表例として列挙できるが、これらのアルコキシドに限定されない。また、A₁アルコキシドとしては、A₁(OR)_{4-n}(acac)_nとして表されるもので、上記のA₁(OR)₄のORの一部をacacで置換したアルコキシドについても使用が可能である。ボリオール化合物としては、エチレン glycol、ブロビレン glycol、ジエチレン glycol、ジブロビレン glycol、ボリエチレン glycol、ボリブロビレン glycol、トリグリコール、テトラエチレン glycol、1,4-ブタジオール、ヘキセン glycol、オクチレン glycolの他、グリセリンなどの3種アルコール、4種アルコール、5種アルコールなど任意の多価アルコールを単独あるいは組み合わせて使用できる。また、エステル化を行い水溶性の複合カルボン酸エステル錫体オリゴマー溶液を合成する温度はオキシカルボン酸が分解しない温度で、通常140°C以下で行われるが、100°C~130°Cの範囲内で行うのが好適である。140°Cを越えると、重合反応が進み過ぎて反応溶液の粘度が高くなり粘稠になり過ぎて後工程に支障をきたし好ましくない。

【0008】そして、この発明では、得られる水溶性の複合カルボン酸エステル錫体オリゴマー溶液は、触媒毒となるCl⁻、SO₄²⁻を含んでいないので、得られるT_iO₂粉体の触媒活性を悪くすることがない。また、この発明では、噴霧熱分解法でT_iO₂粉体を合成しており、水溶性の複合カルボン酸エステル錫体オリゴマー溶液が熱分解炉中に噴霧供給されてから1秒程度で回収部に到達し、熱履歴時間が非常に短いので、粒子の粒成長が起ららず凝聚が少なく、非常に微細なT_iO₂粉体を得ることを可能としている。

【0009】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0010】
【発明の実施の形態】(実施例) T_i(OPr¹)₄ (OPr¹はイソブロボキシ基を表す)とA₁(OPr¹)₄ (OPr¹はイソブロボキシ基を表す)と種々の比率で混合した混合アルコキシド溶液にMeOC₂H₅OH (Meはメチル基を表す)を加えて115°Cで

反応を行い、アルコール交換反応で生成する C_2H_5O を蒸留して ($-Ti-O-Al-O-Ti-$) の化学結合を有する複合アルキシド溶液を得た。また、オキシボリカルボン酸の1種のクエン酸と、ボリオール化合物の1種のエチレングリコールを用意した。次に、モル比で ($Ti+Al$) : クエン酸 : エチレングリコール = 1.0 : 1.5 : 1.0 になるように各々を反応容器に仕込み、反応容器をオイルバスにセットして 125°C で攪拌しながら 3 時間反応を行った。得られた水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマー溶液を合成した。得られた水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマー溶液に純水を加えて希釈をし TiO_2 濃度で 0.25 mol/l になるように調整した。調整した複合カルボン酸エステル錯体オリゴマー溶液を 55°C に加温された熱分解炉に霧状に噴霧し吹き込み熱分解を行った TiO_2 粉体の合成・回収を行った。得られた TiO_2 粉体について、X線回折で分析し、SSA (比表面積) を測定し、 $C_2H_5OH-H_2O$ 系溶液中に懸濁させ、 H_2 PTCI₆ を添加し高圧水銀灯の光を照射して TiO_2 粉体上に Pt を沈着させ、引き続い光を照射しながら水素ガスの発生量を測定した。これらの水素ガスの発生量の測定結果を表1に示し、これらの水素ガスの発生量の測定結果を表2に示す。

【0011】(比較例) $TiO(NOs)_2$ やび $Al(NOs)_3$ を溶解した混合水溶液を実施例と同様に 55°C に加温した熱分解炉に霧状に吹き込み熱分解を行った TiO_2 粉体の合成・回収を行った。なお、Al のドープ量は、0.20 mol% である。得られた TiO_2 粉体について、X線回折で分析し、SSA を測定し、 $C_2H_5OH-H_2O$ 系溶液中に懸濁させ、 H_2 PTCI₆ を添加し高圧水銀灯の光を照射して TiO_2 粉体上に Pt を沈着させ、引き続い光を照射しながら水素ガスの発生量を測定した。この SSA の測定結果を表1に示し、この水素ガスの発生量の測定結果も表2に示す。

【0012】また、参考 TiO_2 粉体として高効率光触媒として標準的な p-25 (日本エアロジル社製) の TiO_2 粉体、および硫酸法で合成した高比表面積 TiO_2 粉末についても、SSA の測定結果を表1に示し、水素ガスの発生量の測定結果を表2に示す。

【0013】

【表1】

TiO_2 粉体	SSA (m ² /g)
Al-0.00mol%	100
Al-0.05mol%	100
Al-0.1mol%	101
Al-0.15mol%	100
Al-0.20mol%	99
Al-0.25mol%	98
Al-0.40mol%	100
Al-0.50mol%	102
Al-1.00mol%	100
p-25	52
硫酸法による	230
比較例による (Al-0.20mol%)	100

【0014】

【表2】

TiO_2 粉体	水素の発生量 (mL/g ² /h)
Al-0.00mol%	0.49
Al-0.05mol%	0.84
Al-0.10mol%	1.49
Al-0.15mol%	1.51
Al-0.20mol%	1.58
Al-0.25mol%	1.49
Al-0.40mol%	1.84
Al-0.50mol%	1.20
Al-1.00mol%	0.45
p-25	0.47
硫酸法による	0.12
比較例による (Al-0.20mol%)	0.26

【0015】表2の結果を見てわかるように、Al 置換固溶量が 0 mol% のとき、p-25 の TiO_2 粉体と同等程度の水素発生能を示し、Al 置換固溶量が増加していくに従い置換型固溶の効果が現れ水素発生能が高くなっていく。Al 置換固溶量が 0.20~0.25 mol% のとき、効果が最大になっている。Al 置換固溶量が 0.40~0.50 mol% になると、効率は若干減少する傾向は見られるが、標準光触媒である p-25 の TiO_2 粉体に比べて 3 倍近く効率が高くなっている。なお、Al 置換固溶量が 0.50 mol% を越えると急激に効率が下がり、触媒活性能が低下している。この結果から適性な Al 置換固溶量は 0.05~0.50 mol%、すなわち、Al の Ti 座を占める席占有率が 0.05~0.50% の間にあることが好ましいと言える。

【0016】 $p - 2.5$ の TiO_2 粉体は $TiCl_4$ の蒸気を熱分解炉に吹き込み熱分解を行う方法で得られる TiO_2 粉体である。硫酸法による TiO_2 粉体は $TiOSO_4$ の加水分解で得られる湿式法によるものである。A1をドープしていない3種類(①この発明の方法による、② $p - 2.5$ 、③硫酸法による)の TiO_2 粉体の触媒活性を比較すると、この発明の方法による TiO_2 粉体 $\geq p - 2.5$ の TiO_2 粉体 $>$ 硫酸法による TiO_2 粉体の順序になっている。これらのX線回折での分析の結果では、本発明の TiO_2 粉体および硫酸法の TiO_2 粉体はアナターゼ(anatase)で、 $p - 2.5$ は(アナターゼ+ルチル)の混相であるが、実際には硫酸法で得られる TiO_2 粉体は熱処理がないので他の2種類に比べての結晶性が低くなっているため、このような結果になったものと考えられる。A1をドープしていくと触媒活性が向上していくが、この場合は Ti の席の一部がA1によって置換されるので表面の電子状態がドープ

* \neq しない TiO_2 粉体と異なり h^+ と e^- の再結合が生じにくくなった結果として触媒活性の向上になったものと思われる。しかしながら、A1の置換が0.5mol%を越えると、 h^+ と e^- の再結合が起こりやすい状態になり触媒活性が低下していくものと思われる。ところが、A1を0.20mol%ドープした TiO_2 粉体でも、この発明の方法による TiO_2 粉体と比較例の方法による TiO_2 粉体においては、この発明の方法によるものは比較例の方法によるもの6倍も触媒活性が高くなっている。この差はドープしたA1の固溶の仕方が違うことが考えられる。そこで、A1のドープ量を0.05~0.30mol%にしてこの発明の方法と比較例の方法とで TiO_2 粉体を合成し、 TiO_2 粉体のリートベルト法によるX線回折での分析を行って違いの確認を検討した。その結果を表3に示す。

【0017】

【表3】

Al (mol%)	R因子 (%)						
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
この発明による	4.80	4.37	4.28	4.14	4.10	4.15	4.23
比較例による	4.30	4.31	4.35	4.41	4.50	4.62	4.76

【0018】リートベルト法は、結晶構造が決まった物質の構成元素がその結晶構造内のどの席に位置しているかを調べるのに好適で、その結果の確かさはR因子という指標で示される。R因子は、その値が小さい程、結果が正しいとされる。 Ti と O の原子位置を固定し、 Ti 席にA1が固溶していると仮定して、その固溶量を変化させてR因子を求めた。表3の結果を見てわかるように、この発明の方法で得られる TiO_2 粉体はA1が0.20mol%の所でR因子は最も小さくなっています。仕込んだA1が全て Ti 席に存在していることを示している。しかしながら、比較例の方法で得られる TiO_2 粉体ではR因子が最も小さくなるのは0mol%の所であり、すなわち仕込のA1は Ti 席に存在せず別の相を形成するかまたは侵入型固溶を示している。ここで、A1をドープした場合、A1の固溶形式に触媒活性が左右され、触媒活性を高くるには置換型固溶することが必須条件であることが明白である。比較例の方法のように単に Ti^{4+} と $A1^{3+}$ の混合溶液を噴霧熱分解したのではA1置換型固溶の TiO_2 粉体は得られず、この発明の方法のように(a)オキシボリカルボン酸と(b)ボリオール化合物と(c) $(-Ti-O-A1-O-Ti-)$ の化学結合を有する複合アルコキシドとを反応させて得られる水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマー溶液を噴霧熱分解する方法を探らなければ、A1置換型固溶の TiO_2 粉体が得られないことが明らかになった。

【0019】この発明の方法は、噴霧熱分解法特有の自※50

※自己化学的破砕(self-chemical break down)作用によって、生成される TiO_2 粉体は自動的に微細化され微細な粉体となっていき、従来の技術に見られない特色を有する TiO_2 粉体の製造方法である。そこで、熱分解温度を変化した時の TiO_2 粉体の結晶相の結果を表4に示す。

【0020】

【表4】

熱分解温度 (°C)	TiO_2 粉体の結晶相
550	アナターゼ
600	アナターゼ
650	アナターゼ8% + ルチル20%
750	ルチル
850	ルチル

【0021】表4に示す結果を見てわかるように、熱分解温度を変化させることで得られる TiO_2 粉体の結晶形を、自由に、アナターゼ100%、アナターゼとルチル(rutile)との混合物、ルチル100%の TiO_2 粉体に合成することが可能であるが、 $TiCl_4$ を熱分解したのでは、アナターゼとルチルとの混合物、ルチル100%の TiO_2 粉体は合成が可能であるけれども、アナターゼ100%の TiO_2 粉体は合成できないという欠点がある。また、 TiO_2 粉体の合成技術として水熱処理(hydrothermal treatment)により微細な TiO_2 粉体を合成する方法がある

が、この方法であるとブルッカイト (brookite) 相が一部生成するという同調点がある。光触媒活性の強度の順序はアナターゼ/ルチル > ブルッカイトとなっており、ブルッカイト相が生成するということは光触媒としては致命的なことで、水熱処理による合成方法は良い方法とは言いかねい。A1をドープしていないTiO₂粉体の水素発生量を見ると、この発明のA1-0mol%のTiO₂粉体≈p-25のTiO₂粉体といふ結果になっているが、p-25のTiO₂粉体には約20%程度のルチルが含まれていて、この発明の方法で*

*得られたTiO₂粉体にはルチルが含まれておらず、この差が光触媒活性に現れたものであると考えられる。

【0022】この発明の方法で得られたTiO₂粉体、p-25のTiO₂粉体、水熱処理で得られたTiO₂粉体および硫酸法によるTiO₂粉体について、水素ガスの発生量を測定し、それらの光触媒活性の比較を表5に示す。

【0023】

【表5】

	水素の発生量 (mL/m ² /10)	TiO ₂ 粉体の結晶相
この発明による	0.49	アナターゼ
p-25	0.47	アナターゼ80%+ルチル20%
水熱処理による	0.08	アナターゼ+少量のブルッカイト
硫酸法による	0.12	アナターゼ

【0024】表5に示す結果を見てわかるように、水熱処理によるTiO₂粉体は光触媒活性が最も低くなつており、少量のブルッカイト相が光触媒活性を低下させていることが明白である。この事実から高光触媒活性のTiO₂粉体はルチルおよびブルッカイト相を含まないアナターゼ100%のTiO₂粉体が好ましいこと*

*が明白である。

【0025】

20 【発明の効果】この発明によれば、単位面積当たりの触媒活性が飛躍的に高い光化学反応用のTiO₂粉体を製造することができる。